

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-210886  
(43)Date of publication of application : 31.07.2002

(51)Int.Cl.

B32B 27/22  
B29C 55/02  
B65D 65/40  
B65D 65/46  
C08K 5/00  
C08L101/16  
// B29K 67:00  
B29L 7:00  
B29L 9:00

(21)Application number : 2001-011536

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 19.01.2001

(72)Inventor : SASAMOTO FUTOSHI  
OKURA MASATOSHI  
NIINUMADATE HIROSHI

(54) SOFTENED BIODEGRADABLE RESIN STRETCHED FILM

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a softened stretched film of a biodegradable resin in which a plasticizer for giving softness is retained stably in the resin in order to provide the film usable as a product, which maintains the softness even in severe conditions such as high temperatures, and which is substantially free from the changes of the appearance such as transparency and form of the film with the passage of time and by heating.

**SOLUTION:** In the stretched film, the film layers for controlling the scattering and leaching of the plasticizer are formed on both sides of the biodegradable resin layer containing the plasticizer.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-210886

(P2002-210886A)

(43) 公開日 平成14年7月31日 (2002.7.31)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	デマコト* (参考)
B 3 2 B 27/22	Z B P	B 3 2 B 27/22	Z B P 3 E 0 8 6
B 2 9 C 55/02		B 2 9 C 55/02	4 F 1 0 0
B 6 5 D 65/40	B R Q	B 6 5 D 65/40	B R Q A 4 F 2 1 0
	B S F		B S F A 4 J 0 0 2
65/46	B R Q	65/46	B R Q
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-11536 (P2001-11536)

(22) 出願日 平成13年1月19日 (2001.1.19)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 笹本 太

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 大倉 正寿

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

(74) 代理人 100091384

弁理士 伴 俊光

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 柔軟化生分解性樹脂延伸フィルム

(57) 【要約】

【課題】 製品として使用可能な柔軟化生分解性フィルムを提供するため、柔軟性を与える可塑剤が安定的に生分解性樹脂の中に留まり、高温時などの過酷な条件でも柔軟性を維持する生分解性フィルムを提供し、更に経時や加熱による透明性等の外観や形態の変化が実質的に無い柔軟化生分解性フィルムを提供する。

【解決手段】 可塑剤を含有する生分解性樹脂層の両面に可塑剤の飛散・滲出を抑制する薄膜層が形成されている柔軟化生分解性延伸フィルム。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 可塑剤を含有する生分解性樹脂のフィルムの両面に可塑剤の飛散・滲出を抑制する薄膜層が形成されていることを特徴とする柔軟化生分解性延伸フィルム。

【請求項 2】 厚み 10  $\mu\text{m}$  換算のループスティフネスが 300  $\mu\text{N}/\text{cm}$  以下である請求項 1 の柔軟化生分解性延伸フィルム。

【請求項 3】 加熱処理 (130℃、30 分間) を施した後のループスティフネスの変化率 ( $\Delta R$ ) が 20% 以下である請求項 1 または 2 に記載の柔軟化生分解性延伸フィルム。

【請求項 4】 可塑剤が生分解性である請求項 1～3 のいずれかに記載の柔軟化生分解性延伸フィルム。

【請求項 5】 薄膜層の少なくとも片面に粘着剤を含有する請求項 1～4 のいずれかに記載の柔軟化生分解性延伸フィルム。

【請求項 6】 生分解性樹脂がポリ乳酸系樹脂である請求項 1～5 のいずれかに記載の柔軟化生分解性延伸フィルム。

【請求項 7】 請求項 1～6 のいずれかに記載の柔軟化生分解性延伸フィルムよりなる包装用ラップフィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、可塑剤により柔軟化した生分解性延伸フィルムに関し、更に詳しくは、柔軟性の耐久性が良好で、安全性が高い生分解性延伸フィルム、及びそれからなる包装用ラップフィルムに関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来からポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、軟質ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等の樹脂が幅広くフィルム素材として用いられている。しかしながら、かかる樹脂は生分解性を有さず、自然環境に廃棄された際、環境に悪影響を及ぼすことが指摘されている。又、特にこれらの樹脂フィルムの中で軟質ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等の塩素を含有する素材は土中埋没や焼却におけるダイオキシン類の発生の疑いがあり、問題となっている。

【0003】かかる状況を鑑み生分解性樹脂の検討が進み、多くの生分解性ポリマーが開発されているが、中には従来樹脂に比較し、柔軟性が不足し、特に包装用途や農業資材用途に展開しようとする問題が生じている樹脂が存在する。特に、生分解性樹脂の代表例であるポリ乳酸ではかかる問題が顕著であり、例えば、特開 2000-185381 号公報にはポリ乳酸を主体としたラップフィルムが開示されているが、かかるフィルムは硬くラップフィルムとして使用するには取り扱いがしにくく製品価値が低いものしか得られないのが実状である。

【0004】一方、このような生分解性樹脂の柔軟化の方法として、例えば特許第 3096011 号や特開 2000-72961 号公報に記載されているように、生分解性樹脂に比較的分子量が低い可塑剤 (可塑剤) を添加して柔軟性を改良する方法が広く知られている。しかしながら、通常の可塑剤を添加して柔軟化した場合、添加直後は柔軟性を発現するものの、時間が経つと、可塑剤が析出し柔軟化効果が著しく低下したり、可塑剤を加えたフィルムの透明性が低下したりする問題があった。更には、かかるフィルムを高温下で使用すると、著しい透明性の低下や可塑剤の飛散・滲出、フィルムの硬化等の問題があり、実質的に製品化出来るものは無いのが現状である。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、製品として使用可能な柔軟化生分解性フィルムを提供することであるが、そのための課題の一つは柔軟性を与える可塑剤が安定的に生分解性樹脂の中に留まり、高温時などの過酷な条件でも柔軟性を維持する生分解性フィルムを提供することにある。更にもう一つの課題は、経時や加熱による透明性等の外観や形態の変化が実質的に無い柔軟化生分解性フィルムを提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは以上の問題を解決するために鋭意検討した結果、可塑剤を含有する生分解性樹脂からなるフィルムの両面に可塑剤の飛散・滲出を抑制する薄膜層を形成すること、加えてかかるフィルムを少なくとも一軸に延伸して分子配向、結晶性を高めておくことにより、柔軟性の耐久性が高く、経時や加熱後も外観、形態の変化が少なく、包装材料等の製品として使用できる柔軟化生分解性フィルムを提供できることを見出した。

【0007】すなわち、本発明に係る柔軟化生分解性樹脂延伸フィルムは、可塑剤を含有する生分解性樹脂のフィルムの両面に可塑剤の飛散・滲出を抑制する薄膜層が形成されていることを特徴とするものからなる。

## 【0008】

【発明の実施の形態】以下に、本発明について、望ましい実施の形態とともに詳細に説明する。本発明に係るフィルムは、柔軟化のため可塑剤を含有した生分解性樹脂よりなり、可塑剤の飛散・滲出を抑制する薄膜層がフィルムの両面に形成されている必要がある。かかる薄膜層が存在しないと、柔軟性の耐久性が不十分である。特に 60℃以上の高温あるいは熱水・油などに晒された際の可塑剤の飛散・滲出を抑制するためにはかかる薄膜層は必須である。一般に可塑剤の飛散・滲出を抑制するためにベース樹脂と可塑剤の親和性を高める方法が検討されているが、高温下においても可塑剤の飛散・滲出を抑制することはどうしても困難である。

【0009】かかる薄膜層としては、可塑剤の飛散・渗出が抑制されるものであれば特に限定はなく、例えばアクリル樹脂を主たる構成成分とする層、ビニル系樹脂を主たる構成成分とする層、エポキシ系樹脂を主たる構成成分とする層、アミド系樹脂を主たる構成成分とする層などが例示出来る。特にこれらの中で効果が高いアクリル系樹脂、ビニル系樹脂が好ましい。また、包装用ラップフィルムとして用いる場合は、微粘着性をもったものが好ましく用いられる。

【0010】アクリル樹脂としてはその構成成分として各種モノマーを使用しうる。例えばアルキルアクリレート、アルキルメタクリレート（アルキル基としては炭素数1～25のアルキル基）を基本骨格とし、更に各種の架橋性官能基を有するモノマーを共重合したものが使用し得る。このような官能基としてはカルボキシル基、メチロール基、酸無水物基、スルホン酸基、アミド基、メチロール化されたアミド基、アミノ基、水酸基、エポキシ基等を例示することが出来る。上記官能基を有するモノマーとしてはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、メチロールメタクリルアミド、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、2-アミノエチルビニルエーテル、3-アミノプロピルビニルエーテル、2-アミノブチルビニルエーテル、ジメチルアミノエチルメタクリレート、 $\beta$ -ヒドロキシエチルアクリレート、 $\beta$ -ヒドロキシエチルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどを挙げることができる。更に上記以外の化合物、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、スチレン、ブチルビニルエーテル、酢酸ビニル、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニル基を有するアルコキシシランなどを共重合しても良い。もちろん上記モノマーのエステルも使用することが出来る。

【0011】又、かかる薄膜層の厚みは目的を達成するために十分な厚みであればよいが、生分解性を低下させないため1 $\mu$ m以下が好ましく、更に好ましくは0.5 $\mu$ m以下である。特に本発明においては、薄膜層に用いる物質の種類と膜厚みを調整し、加熱処理（130℃、30分）を施した後のループスティフネスの変化率（ $\Delta R$ ）が20%以下となるように柔軟性の耐久性を高めることが良い。 $\Delta R$ が20%を越えると、高温に晒されるような用途、例えば電子レンジでの加熱に適用するようなラップフィルムなどの用途で柔軟性の耐久性が不十分となることがある。

【0012】更に本発明のフィルムは、少なくとも一方向に延伸をされている必要がある。結晶化や配向が進んでいない、いわゆる未延伸フィルムや押出シートでは、

経時的に柔軟性が低下したり、加熱時に大きく進行する結晶化のため、可塑剤が飛散・渗出したり外観や形態が変化する等の問題が生じる。かかる問題を解決するためにはフィルムは少なくとも一方向に延伸されている必要があり、二方向（二軸）に延伸され、熱固定されていると更に好ましい。

【0013】本発明で使用する生分解性樹脂としてはポリヒドロキシカルボン酸系ポリマー、ポリブチレンサクシネート及びその共重合体、ポリカプロラクトン系等の脂肪族ポリエステル系、ポリブチレンテレフタレート共重合体、ポリエチレンテレフタレート共重合体等の芳香族ポリエステル共重合体系、セルロースアセート系など、溶融成形可能な生分解性樹脂であるが、可塑剤を多量に添加し柔軟性を高める観点からポリヒドロキシカルボン酸系ポリマーが好ましい。ポリヒドロキシカルボン酸系ポリマーとは、L-乳酸、D-乳酸、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ吉草酸、4-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシブロン酸等の重合体及びこれらの共重合体が挙げられるが、ポリ乳酸系樹脂が好ましく、特に乳酸ホモポリマー（ポリ乳酸）であることが好ましい。なお、ポリ乳酸系樹脂とは乳酸ホモポリマー及び乳酸モノマーが70重量%以上含まれる共重合ポリエステルをさす。

【0014】本発明で使用する可塑剤としては、生分解性樹脂に添加することによりガラス転移温度の低下や剛性の低下を導くものであればよく、例えばエーテルエステル誘導体、グリセリン誘導体、フタル酸誘導体、グリコール酸誘導体、クエン酸誘導体、アジピン酸誘導体、エポキシ系可塑剤などが例示される。かかる可塑剤の中でも、フィルム全体の生分解性をキープする観点から生分解性可塑剤であることが好ましい。かかる生分解性の可塑剤としてはトリアセチン、エポキシ化アミノ油脂脂肪酸ブチル、アセチルクエン酸トリブチル、エポキシ化大豆油、アジピン酸1,3-ブチレングリコール酸ポリエステル等が挙げられる。食品包装用フィルムとしての使用を考えた場合は、さらにポリオレフィン等食品衛生協議会のポジティブリスト（JHPA-PL）記載あるいはFDAの認可などがなされていることが好ましい。

【0015】可塑剤の添加量は生分解性樹脂の柔軟化効果が発揮できる量であればよいが、特にフィルムの厚み10 $\mu$ m換算のループスティフネスが300 $\mu$ N/cm以下となるように可塑剤の種類や添加量を調整すると良い。厚み10 $\mu$ m換算のループスティフネスが300 $\mu$ N/cmを越えると、柔軟化効果が不十分であり、包装用フィルム等の用途で使用する際に使い勝手が悪い。可塑剤の好ましい添加量は可塑剤の種類や用いる生分解性樹脂の種類により異なるが、特に5～50重量%が好ましい。5%重量未満では可塑化効果にバラツキが生じることが多く、50重量%を越えると表面へのブリードアウト（析出）による工程トラブルなどの問題が起こるこ

とがある。かかる観点から可塑剤の含有量は 5～30 重量%であることがより好ましい。

【0016】更に本発明の柔軟化生分解性延伸フィルムの薄膜層の少なくとも片面に粘着剤を含有せしめることによっても得られたフィルムに適度の粘着性が付与でき、包装用フィルムとして好適に使用できる。粘着剤としては、適度な粘着性を付与する物資であればよいが、例えば脂肪酸エステル類、脂肪族炭化水素樹脂、テルペン系樹脂、クマロン・インデン樹脂、芳香族炭化水素樹脂、ロジン系樹脂等が挙げられる。脂肪酸エステル類としては、例えばグリセリン、ソルビトール、ペンタエリスリトール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等の多価アルコールとオリイン酸、リノール酸、ラウリン酸等の高級脂肪酸とのエステル化合物で、具体的には、モノグリセリンオレエート、ポリグリセリンオレエート、ジグリセリンステアレート、グリセリンジリシノレート、グリセリンアセチルリシノレート、プロピレングリコールオレエート、プロピレングリコールラウレート、ペンタエリスリトールオレエート、ポリエチレングリコールオレエート、ソルビタンオレエート、ソルビタンラウレート、ポリエチレングリコールソルビタンラウレート、ショ糖モノステアリン酸エステル、ショ糖パルミチン酸エステル、ショ糖オレイン酸エステル、ショ糖ラウリン酸エステル、ショ糖ペヘニン酸エステル、ショ糖エルカ酸エステル等の一種あるいは一種以上の混合物が挙げられる。

【0017】かかる粘着剤の添加量は粘着剤を含有する薄膜層に対し 0.5～15 重量%であることが好ましい。又、使用する粘着剤が生分解性であることが好ましく、かかる観点からテルペン樹脂、ロジン樹脂、脂肪酸エステル類、脂肪族炭化水素樹脂等が好ましい。

【0018】本発明の柔軟化生分解性延伸フィルムの厚みは特に限定されないが、1～150  $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは 5～100  $\mu\text{m}$ 、更に好ましくは 5～20  $\mu\text{m}$ である。

【0019】本発明の柔軟化生分解性延伸フィルムは、その生分解性、柔軟性、耐熱性、柔軟性の耐久性等を生かして種々の用途に使用できるが、その中でも特に包装用ラップフィルムに用いるとその機能を十分に発揮でき、好ましい。

【0020】次に本発明の柔軟化生分解性延伸フィルムの製造方法について説明する。本発明の柔軟化生分解性延伸フィルムは、インフレーション法、逐次二軸延伸法、同時二軸延伸法などの既存の延伸フィルムの製造法により得ることが出来る。インフレーション法の場合は予め、可塑剤の飛散・滲出を抑制する薄膜層を積層して押し出すか、延伸後のフィルムにオフラインで上記薄膜層を形成する。逐次二軸延伸法や同時二軸延伸法での本発明の柔軟化生分解性延伸フィルムの製造においては、まず上述の可塑剤を生分解性樹脂に所定量含有させ、公

知の方法でスリット状の口金よりシート状に溶融押し出し、キャストイングドラムに密着させて冷却固化せしめて未延伸フィルムを得る。生分解性樹脂に可塑剤を添加する方法は、予め樹脂に可塑剤を混入しておいてもよいが、二軸の押出機を使用して押出機中で溶融した樹脂に可塑剤を計量しつつ添加する方法が好ましい。かかる方法で得た未延伸フィルムを連続して少なくとも一方向に延伸し、しかる後にその両面に可塑剤の飛散・滲出を抑制する薄膜層を形成させるか、未延伸フィルムの両面に薄膜層を形成せしめた後に延伸を行う。かかる薄膜層の形成方法は薄膜層とする樹脂の押出積層やコーティング、ディッピング等種々の公知の方法で実施できる。可塑剤の飛散・滲出を抑制する薄膜層の形成は、延伸前後の製膜工程中のインラインで行ってもよいし、一旦延伸フィルムを得た後にオフラインで行ってもよいが、製造コストの観点からインラインが好ましい。特にこれらの中で、逐次延伸法で製膜中にインラインで薄膜層を形成せしめることがフレキシビリティが高く、安定性が良好であり好ましい。

【0021】すなわち未延伸フィルムを少なくとも一方向に延伸した後、可塑剤の飛散・滲出を抑制する薄膜層を形成する。薄膜層の形成は、上述の通り薄膜層とする樹脂の押出積層やコーティング等種々の公知の方法で実施できるが、特に縦延伸後かかる薄膜層を形成する樹脂の水溶液、エマルジョンを塗布によって積層するインラインコーティング法がコストも安く工業的に好適である。更に、縦延伸後にかかる薄膜層をインラインコーティングで積層した後、横方向に延伸し、熱処理することで、薄膜層の基材との密着性や薄膜層の強靱性を高めるので好ましい。

【0022】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明する。特に代表的な生分解性樹脂であるポリ乳酸を例にとって説明するが、もちろん本発明はこれに限定されない。

【0023】（ループスティフネスの測定方法）フィルムの厚さ 10  $\mu\text{m}$  換算のループスティフネス（曲げ強さ指数）M：サンプルは測定方向に長さ 15 cm、幅 1 cm に切り出し、東洋精機製作所株式会社製ループスティフネステスタを用いて曲げ応力 M1 ( $\mu\text{N}$ ) を測定した。ループ長は 50 mm、押しつぶし距離は 5 mm とした。曲げ応力の測定値 M1 (N)、サンプル厚さ t ( $\mu\text{m}$ ) から、下記の式を用いて厚さ 10  $\mu\text{m}$  換算のループスティフネス M ( $\mu\text{N}/\text{cm}$ ) を求めた。

$$M = M1 \times (10/t)^3 / (1.0)$$
 測定は長手方向及び幅方向それぞれにつきサンプリング位置の異なるサンプル 10 個を用いて測定し、それらの平均値を求めた。

【0024】（ループスティフネスの変化率 ( $\Delta R$ ) の測定方法）オープン中で 130℃、30 分間熱処理後の

サンプルのループスティフネスを R130、熱処理前のサンプルのループスティフネスを R25 とし、下式により ΔR を求める。

$$\Delta R = [(R130 - R25) / R25] * 100 (\%)$$

【0025】(生分解性の評価) ASTM D5338-92 に準拠し、フィルムを汚泥中に入れて温度を 58℃ に設定し生分解性を評価した。生分解度は下式により求めた。

$$\text{生分解度} = (BOD - B) / TOD \times 100$$

BOD: (汚泥+試験物質)系における生物化学酸素要求量(mg)

B: 汚泥ブランク系の生物化学酸素要求量(mg)

TOD: 被験物質が完全に酸化された場合に必要とされる理論的酸素要求量(mg)

【0026】(生分解性樹脂) L-ポリ乳酸: 重量平均分子量約 20 万の L-ポリ乳酸(融点 170℃)に平均粒径 1.0 μm の炭酸カルシウム 0.5 重量% を添加した原料を用いた。原料は 120℃ で 5 時間、真空乾燥機で乾燥し、水分を十分に除去して使用した。

【0027】(可塑剤)

可塑剤 A: トリアセチン

可塑剤 B: ポリエチレングリコールジベンゾエート(分子量 800)

【0028】(水分散塗料組成)

アクリル系樹脂: メチルメタクリレート/ブチルアクリレート/アクリル酸(45/50/5 重量%) の乳化重合で得られた平均粒子径 0.05 μm のアクリル樹脂エ\*

\* マルジョンを固形分重量比率 3% となるように水で希釈して作成した。

【0029】実施例 1~8

L-ポリ乳酸を二軸押出機で 200℃ で溶融しつつ、可塑剤として表 1 に示した化合物を表 1 に示した添加量となるように計量しつつ供給し可塑剤添加を行い、ポリマー流を形成し、T ダイ口金温度 200℃ でフィルム状に押し出し、25℃ に冷却したドラム上にキャストして未延伸フィルムを作成した。連続して 50℃ の加熱ロール間で長手方向に 3 倍延伸して、しかる後にグラビアコート方式で片面ずつ水分散塗料を二軸延伸後の薄膜層厚みが各々の面で表 1 のとおりの厚みとなるように塗布した。塗布された一軸延伸フィルムをクリップで把持してテンター内に導き、60℃ の予熱工程で水を一部乾燥させた後、60℃ の温度で加熱しつつ横方向に 5.0 倍延伸し、140℃ で熱処理を施し、フィルム厚み 10 μm の柔軟化ポリ乳酸延伸フィルムを得た。得られた柔軟化ポリ乳酸延伸フィルムの特性値を表 1 に示す。

【0030】比較例 1~3

20 アクリル系樹脂による薄膜層の形成を行わない以外は実施例 2、4 と同様の方法で柔軟化ポリ乳酸フィルムを得た(比較例 1, 2)。得られたポリ乳酸フィルムの特性値を表 2 に示す。又、可塑剤を添加せず、薄膜層も形成しないポリ乳酸フィルムを実施例 1 と同様の方法で得た。特性値を表 2 に併せて示す(比較例 3)。

【0031】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
ポリマー	L-ポリ乳酸	L-ポリ乳酸	L-ポリ乳酸	L-ポリ乳酸	L-ポリ乳酸	L-ポリ乳酸	L-ポリ乳酸	L-ポリ乳酸
可塑剤	A	A	A	A	B	B	B	B
添加量(重量%)	5	10	20	25	10	20	30	30
薄膜層樹脂	アクリル系	アクリル系	アクリル系	アクリル系	アクリル系	アクリル系	アクリル系	アクリル系
薄膜層厚み(μm)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.6
フィルム厚み(μm)	10	10	10	10	10	10	10	10
ループスティフネス(μN/cm)	290	250	170	150	280	210	160	170
包装材としての硬さ	○	○	◎	◎	○	○	◎	◎
ΔR(%)	2	4	6	7	25	19	37	12
加熱後の硬さ	○	○	◎	◎	△~○	○	○	◎
加熱後のループスティフネス	295	260	180	160	350	250	220	190

【0032】

【表 2】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3
ポリマー	L-ポリ乳酸	L-ポリ乳酸	L-ポリ乳酸
可塑剤	A	A	なし
添加量 (重量%)	10	25	0
薄膜層樹脂	なし	なし	なし
薄膜層厚み (μm)	0	0	0
フィルム厚み (μm)	10	10	10
ループスティフネス (μN/cm)	230	140	450
包装材としての硬さ	○	◎	×
ΔR (%)	100	220	—
加熱後の硬さ	×	×	×
加熱後の ループスティフネス	460	450	—

【0033】実施例 1～8 と比較例 3 の対比より明らか  
なとおり、ポリ乳酸に可塑剤を添加することでフィルム  
は柔軟化し包装材としての硬さが改善される。加熱前、  
加熱後のループスティフネスの値から、ループスティフ  
ネスが 300 μN/cm 以下が特に良好であることが分か  
る。この効果は可塑剤の添加量増加とともに高くなる。  
可塑剤 A と B は、どちらも効果を示すが、可塑剤により  
添加効果が若干異なる。

【0034】又、実施例 1～8 よりアクリル系樹脂によ  
るコーティング薄膜層を設けることにより、加熱後の Δ  
R が小さくキープでき、柔軟性の耐久性を高められるこ  
とが分かる。一方で同じ薄膜層の厚みでも可塑剤が変わ  
ると加熱時の飛散・滲出の抑制効果は異なり Δ R が異な  
ることが分かる。Δ R が 20 % を越えると、依然効果は  
あるものの、その抑制効果が若干物足りなくなる（実施  
例 5、7）。かかる抑制効果は薄膜層の厚みを増すこと  
により高められることが実施例 7、8 の対比によりわか  
る。一方でかかる薄膜層を設けない場合、加熱により可  
塑剤が飛散・滲出し、柔軟性がキープできず、使用に耐  
えない（実施例 2 と比較例 1 及び実施例 4 と比較例 2 の  
対比）。

【0035】（生分解性の評価）一方、実施例 4、7、  
8 及び比較例 3 の生分解性を評価した結果を示す。全て  
のサンプルとも基本的に生分解性を示すが、実施例 4 と  
比較例 3 はほとんど完全に生分解（生分解度は実施例 4  
が 88 % が比較例 3 が 93 %）したのに対し、実施例  
7、8 では生分解度がそれぞれ 60 %、55 % であり、  
可塑剤と推定される残さが若干残留するのが観察され  
た。又、実施例 7 に比べアクリル系樹脂の薄膜層が厚い  
実施例 8 では、生分解速度の若干の低下が観測された。

【0036】比較例 4

L-ポリ乳酸を二軸押出機で 200℃で溶融しつつ、可  
塑剤として可塑剤 A（トリアセチン）を用い添加量 25  
重量%となるように計量しつつ供給し可塑剤添加を行  
い、ポリマー流を形成し、T ダイロ金温度 200℃でフ  
ィルム状に押し出し、25℃に冷却したドラム上にキャ  
ストして厚さ 90 μm の未延伸フィルムを作成した。こ  
の未延伸フィルムは延伸を行うことなく、オフラインで  
実施例 1 と同様の水分散塗料を用い、両面に厚み 0.2ミ  
クロンの薄膜層を形成した。

【0037】得られたフィルムは、製膜直後は柔らかい  
ものであったが、50℃のオープン中で 10 日間保管す  
るとフィルムが白く濁り、著しく外観が悪化した。又、  
この未延伸フィルムを 130℃で 30 分間加熱すると、  
フィルムの外観が白く変化するとともに、平面性が悪化  
しかつ、柔軟性が大きく低下した。この時の Δ R は 13  
5 % であった。

【0038】実施例 9

実施例 4 で薄膜層の片面に塗布する水分散塗料に粘着剤  
としてジグリセリンステアレートを固形分で 3 重量%添  
加し、他は実施例 4 と同じ条件で延伸フィルムを得た。  
得られたフィルムは柔軟性と適度な粘着性を有し、ラッ  
プフィルムとして使いやすいものであった。

【0039】

【発明の効果】以上説明したように、本発明により、柔  
軟性が長期に渡りキープでき、しかも高温下等の過酷な  
条件でも柔軟性の耐久性が良好な生分解性延伸フィル  
ムを提供できる。かかるフィルムは農業資材用や包装用  
に広く用いられ、ゴミの削減に寄与できる。

## フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C O 8 K	5/00	C O 8 K 5/00	
C O 8 L	101/16	C O 8 L 101/16	
// B 2 9 K	67:00	B 2 9 K 67:00	
B 2 9 L	7:00	B 2 9 L 7:00	
	9:00	9:00	
(72)発明者	新沼 館 浩 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株 式会社滋賀事業場内	F ターム (参考)	3E086 AD13 BA04 BA15 BA40 BB59 BB90 CA01 CA15 4F100 AK25B AK25C AK41A BA03 BA06 BA10B BA10C CA04A EJ37 GB15 JC00A 4F210 AA24 AB07 AB19 AG01 AG03 QC06 QD08 QG01 QG11 QG15 QG18 4J002 AA001 AB021 CD162 CF031 CF061 CF071 CF181 CF191 EH046 FD022 FDO26 GA01 GG02